Schwindelmittel als Geheimmittel mit Mark 5 pro Kilo verzollen müssen, so daß sein Preis über das hundertfache seines Wertes stieg!

Aehnliche Produkte wie dieses habe ich mehrere untersucht, wie z. B. die Badekapseln «*Novopin*». Sie bestehen aus Borax, mit etwas Fichtennadelöl und Terpentinöl benetzt und mit Uranin (Fluorescëinnatrium) gefärbt. Das damit bereitete Bad soll erfrischend und nervenstärkend wirken u. s. w. Die Hauptsache dabei ist unstreitig die prachtvoll smaragdgrün fluorenszierende Farbe des Wassers; wenn die dem Kranken nicht hilft, — der Rest tuts auch nicht. Dabei ist das Zeug auch noch gesetzlich geschützt!

Daß in der heutigen Kriegszeit ähnliche Erzeugnisse, besonders auf dem Gebiete des Nahrungsmittelgewerbes, wie Pilze aus dem Boden schießen, ist wohl bekannt. Ich kann mich hier auf eine Besprechung der Menge dieser «Ersatzmittel» nicht einlassen, will aber die Gelegenheit benutzen, ein Wort der Aufklärung über die zahlreichen *Eierersatzmittel* zu sagen. Sie bestehen im wesentlichen samt und sonders aus irgend einem Stärkemehl, das mit Teerfarbstoff gelb gefärbt und mit Backpulver versetzt ist. Sie stellen also nur gelb gefärbte Backpulver dar, ein Ei ersetzen kann keines von ihnen. Daß einige von ihnen etwas Pflanzeneiweiß oder Milcheiweiß enthalten oder enthalten sollen, ändert dabei nichts.

Mit dem Eierersatz als Dessert sei das heutige Menu beschlossen. «Die Moral von der Geschicht» ist die, daß allen Spezialitäten und Geheimmitteln mit einer gehörigen Dosis Mißtrauen zu begegnen ist. Manche von ihnen sind ja wirklich nicht schlecht, und leisten tatsächlich die versprochenen Dienste; leider werden aber auch bei den meisten von ihnen diese Dienste zu wahren Wucherpreisen bezahlt, und man kann dieselben meist unter ihrem Taufnahmen (ohne «ol» «in» und «on») zu bedeutend billigerem Preise haben. Solche Produkte aber, die, wie einige der eben erwähnten, bei unanständig hohen Preisen auch noch völlig wertlos sind, öffentlich als das was sie sind zu kennzeichnen, sehe ich für eine Wohltat der Menschheit gegenüber an.

Das Rosten des Eisens.

Studien und Untersuchungen von Dipl.-Ing. P. MEDINGER.

II.

Wie entsteht der Rost?

In folgendem will ich versuchen die bisherigen Ergebnisse des Studiums dieser Frage in kurzen Umrissen darzustellen,

wobei ich in der Lage bin, mich nicht nur auf die Kenntnis einer ziemlich umfangreichen Literatur, sondern auch auf eine große Anzahl eigener Beobachtungen und Untersuchungen stützen zu können.

Ueber die Entstehung des Rostes sind im Laufe der Jahre eine ganze Anzahl von Theorien entstanden. Sind doch über dieses Thema in den letzten 50 Jahren an 800 Arbeiten erschienen. Ich will und kann hier nicht alle diese Theorien besprechen, sondern muß mich auf die beschränken, die noch heute in Ansehen stehen, und die am besten und vollkommensten den Mechanismus des Rostens erklären. Die Ammoniumnitrattheorie von Vaubel,[1]) die Wasserstoffsuperoxydtheorie von Traube und Haber[2]) haben heute kaum noch einige wenige Anhänger; ich will mich deshalb mit dem Hinweis darauf begnügen.

Viel besser begründet war die «Säuretheorie» (ursprünglich «Kohlensäuretheorie»), die das Rosten in folgender Weise erklärt: Die Säure, — auch die schwächste Säure genügt, z. B. die Kohlensäure der Luft — greift das Eisen an unter Bildung von Ferrosalz. Dieses wird bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit in Ferrisalz, und dieses schließlich in Ferrihydroxyd verwandelt unter Freisetzung der gesamten ursprünglichen Säuremenge. Die Säure greift nun weiter das Eisen an, und so genügen die geringsten Spuren von Säure, um große Mengen Eisen in Rost zu verwandeln. Das Bestechende dieser Theorie war, daß sie das bekannte Weiterfressen des Rostes in eleganter Weise erklärte. Sie ist deshalb zu großem Ansehen gelangt, und hat noch heute viele Anhänger, obwohl ihr, besonders durch die Versuche von Dunstan, der Boden entzogen wurde.

Alle bisherigen Theorien sind aber in den letzten Jahren fast vollkommen verdrängt worden durch die elektrolytische Theorie des Rostens, die als Ursache des Rostens den elektrolytischen Lösungsdruck des Eisens, eventuell verstärkt durch Lokalströme, annimmt.

Nach Nernst hat jedes Metall eine, nur von seiner chemischen Natur abhängige Kraft, beim Eintauchen in einen Elektrolyten seine Atome als Ionen, d. h. mit positiven elektrischen Ladungen behaftete Atome, in Lösung zu bringen. So wird ein Eisenstab, der in Wasser taucht, alsbald positiv geladene Eisenionen in die Flüssigkeit aussenden. Da das Eisen aber vorher elektrisch neutral war, d. h. keine positive noch negative Ladung aufwies, indem sich in ihm gleiche Mengen positiver und negativer Elek-

[1]) Chemiker-Zeitung 1913, p. 693.

[2]) Traube, Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft, 1887, und Haber, Zeitschrift für physik. Chemie 1906.

trizität «neutralisierten», es nun aber durch Aussenden von positiv geladenen Ionen einen Teil seiner positiven Ladung verliert, wird es nun selbst eine negative Ladung zeigen. Diese negative Ladung wird um so stärker werden, je mehr positive Ionen das Eisen in die Flüssigkeit aussendet. Da nun elektrische Ladungen entgegengesetzten Zeichens sich anziehen, wird das Eisen mit immer stärkerer Ladung eine immer stärkere Anziehungskraft auf seine eigenen positiven Ionen ausüben, und es muß ein Moment kommen, wo diese Anziehung so stark wird, daß ein weiteres Aussenden von Ionen nicht mehr stattfinden kann. Kurz und gut, es bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, in dem Lösungsdruck und Anziehung gleich sind und einander die Wagschale halten.

Soviel einstweilen über die elektrolytische Theorie des Rostens. Nun ein Wort über die Lokalströme.

Nehmen wir einmal an, ein Stück Eisen I sei im Wasser in Berührung mit einem andern Stück Eisen II, das einen stärkeren Lösungsdruck habe. Auch für das Eisenstück II wird sich der erwähnte Gleichgewichtszustand ausbilden, doch wird hier, entsprechend dem höheren Lösungsdruck, die negative Ladung schließlich eine stärkere sein als bei I. Da nun aber I und II in metallischer, d. h. in elektrisch leitender Verbindung stehen, wird sich der Unterschied der Ladung ausgleichen. Dadurch wird dann aber auf beiden Seiten das Gleichgewicht gestört. I wird stärker geladen als seinem Gleichgewichtszustand entspricht, und um dieses Uebermaß an Ladung auszugleichen, zieht es einen Teil seiner ausgesandten Ionen aus der Flüssigkeit wieder an sich. Die Ladung von II hingegen sinkt unter den Betrag seines Gleichgewichtszustandes, das Eisenstück II sucht sie demgemäß wieder zu erhöhen und sendet neue Ionen aus. Es wird demgemäß durch Berührung des Eisens mit einem Metall von geringerem Lösungsdruck, mit einem edleren Metall das Rosten beschleunigt, während die Berührung mit einem Metall mit stärkerem Lösungsdruck (unedler) das Rosten des Eisens verlangsamt oder verhindert. Und finden sich an einem und demselben Stück Eisen Stellen mit stärkerem und geringerem Lösungsdruck, so werden die ersteren durch den Einfluß der letzteren rascher und intensiver dem Rosten verfallen.

Es sei noch erwähnt, daß auch der osmotische Druck der in Lösung gegangenen Eisenionen beim Rosten eine Rolle spielt, indem er dem Lösungdruck des Eisens entgegenwirkt. Als Maßstab für den elektrolytischen Lösungsdruck des Eisens in einem gegebenen Elektrolyten, der uns erlaubt diesen Lösungsdruck zu berechnen, haben wir das Potentialgefälle, das das Eisen gegen die Flüssigkeit annimmt. (E) Dieses Potential, das sich leicht

messen läßt[3]) ist eine Funktion des Lösungsdruckes und des osmotischen Druckes der in Lösung befindlichen Ionen nach der Gleichung:

$$E = \frac{R.T}{n} \cdot l \frac{P}{p}$$

worin R die Gaskonstante ($0{,}860.10^{-4}$), T die absolute Temperatur, n die Valenz der Metallionen, l den nat. Logaritmus, P den elektrolytischen Lösungsdruck, p den osmotischen Druck bedeutet. Nach dieser Formel scheint der osmotische Druck nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, da einerseits E in arithmetischer Reihe abnimmt, wenn p in geometrischer Reihe zunimmt, andrerseits beim Rosten unter gewöhnlichen Verhältnissen die Konzentrationen der Fe-ionen außerordentlich gering sind. Wir werden in folgendem jedoch zeigen, daß diesem Faktor dennoch eine große Bedeutung zukommt, besonders deshalb weil auch der osmotische Druck andrer Ionen in Betracht kommt.

Soweit die Theorie. Es kommt nun noch folgendes hinzu: Das durch Aussenden von positiven Ionen negativ sich ladende Eisen übt nicht nur auf seine eigenen positiven Ionen eine Anziehungskraft aus, sondern auch auf andere im Elektrolyten vorhandene Ionen positiver Ladung. Ob diese andern Ionen sich nun wirklich auf dem Eisen niederschlagen, sich entladen, wird von dem Lösungsdruck dieser Ionen abhängen. Nur wenn dieser kleiner ist, als der Lösungsdruck des Eisens, d. h. wenn das Metall dieser Ionen negativer, edler ist als das Eisen, können sich diese auf dem Eisen niederschlagen. Die Ionen eines positiveren Metalles, d. h. eines Metalles mit stärkerem Lösungdruck könnten dagegen von der seinem geringeren Lösungsdruck entsprechenden geringeren Anziehungskraft des Eisens nicht festgehalten werden und müßten sofort wieder in Lösung gehen. In einer Kupfersulfatlösung haben wir positive Ionen des schwach positiven Kupfers, beim Hineintauchen eines blanken Eisenstabes schlagen diese sich sofort auf dem Eisen nieder: es bildet sich auf dem Eisen ein roter Belag von metallischem Kupfer. In einer Zinksulfatlösung hingegen ist eine Entladung der stärker positiven Zinkionen auf dem schwächer positiven Eisen nicht möglich.

Mit Kupfer beschlagenes Eisen muß aber, wie wir oben dargetan haben, infolge seiner Berührung mit einem edleren Metall, wesentlich rascher in Lösung gehen, rosten. Wohl allgemein bekannt ist in der Tat das rasche Rosten von verkupfertem, ver-

[3]) Siehe P. Medinger: «Ueber die Giftwirkung der Infanteriegeschosse», Festschrift der «Ges. Luxemb. Naturfreunde», 1915.

nickeltem oder verzinnten Eisen, wenn einmal der Ueberzug defekt geworden ist. Verzinktes Eisen aber bleibt, weil in Kontakt mit dem unedleren Zink, auch bei Schadhaftwerden des Zinküberzuges dauernd vor Rost geschützt.

Die das Rosten beschleunigende Wirkung eines negativeren Metalles läßt sich recht anschaulich am Aluminium zeigen. Aluminium bleibt bekanntlich an trockner Luft beinahe beständig blank. An feuchter Luft, besonders in staubiger feuchter Luft bildet sich ein dünner fester Ueberzug von Aluminiumoxyd, der ein so schlechter Leiter der Elektrizität ist, daß solcher oberflächlich oxydierter Aluminiumdraht ohne weitere Isolation zum Bewickeln von Magnetspulen in elektrischen Apparaten und Maschinen heute viel verwendet wird. Der «Rost» (Oxyd oder Hydroxyd) des Aluminiums ist weiß. Taucht man einen blanken Aluminiumdraht in eine Lösung von Quecksilberchlorid, so schlagen sich, wie das Kupfer auf dem Eisenstab, die Quecksilberionen auf dem Aluminium nieder. Trocknet man den Draht nun gut ab und läßt ihn an feuchter Luft ruhig liegen, so beginnt momentan ein intensives «Rosten», ganze Büschel von weißem Aluminiumhydroxyd breiten sich flaumartig am Draht nach allen Seiten hin aus. In meiner schon erwähnten Arbeit über die Giftwirkung der Infanteriegeschosse habe ich gezeigt, daß in Wasser liegende kupfernickelplattierte Stahlmantelgeschosse an den Stellen, wo der Ueberzug von Kupfernickel verletzt ist, schon nach 2 bis drei Minuten starken Rostbelag zeigen.

Ich habe mich mit diesen, scheinbar etwas abseits gelegenen Tatsachen länger abgegeben, weil sie für die heutige Theorie des Rostens von grundlegender Bedeutung sind, insofern als die Abscheidung eines negativeren Metalles auf dem Eisen und seine das Lösen beschleunigende Wirkung die beiden Hauptfaktoren bei diesem Prozesse bilden.

«Ja», wird man einwenden, «ist denn immer beim Rosten ein solches negativeres Metall zur Hand?» — Das ist in der Tat der Fall, denn ohne das gibt es kein Rosten, und das Metall, das beim Rosten, eventuell neben andern, immer vorhanden ist, heißt Wasserstoff. Wir werden später zeigen, daß es ohne Wasser kein Rosten gibt. Wasserstoffionen finden sich im Wasser, in sehr großer Menge in Säuren, in sehr geringer Anzahl in Alkalien: Das Eisen rostet im Wasser, sehr rasch in Säuren, nicht, oder sehr langsam in Alkalien. Der Wasserstoff hat einen etwas geringeren Lösungsdruck als das Eisen, Wasserstoffionen müssen sich demnach, analog den Kupferionen, auf dem Eisen entladen und abscheiden. Daß dies in Wirklichkeit der Fall ist, sehen wir deutlich, wenn wir einen Eisenstab in einen an Wasserstoffionen reichen Elektrolyten — in Säure — tauchen; es entweicht

entladener Wasserstoff = Wasserstoffgas. Auch in Wasser entladen sich Wasserstoffionen auf dem Eisen. Wenn es dabei nicht zu einer sichtbaren Wasserstoffentwickelung kommt, so liegt dies vor allem an der außerordentlich geringen Konzentration der Wasserstoffionen im Wasser (0,000000082). Bei so geringer Konzentration der Kupferionen würden wir auch einen Kupferbelag nicht sehen. Dazu kommt, daß das Eisen etwas Wasserstoff aufnimmt, mit sich legiert, analog Aluminium und Quecksilber. Immerhin läßt sich auch das Entladen von Wasserstoffionen auf dem Eisen in Wasser, wenn auch indirekt, durch folgenden Versuch beweisen. In ein Reagensglas geben wir destilliertes Wasser mit einer Spur Phenolphtaleïn und stellen einen Eisennagel hinein. Die Spur Phenolphtaleïn dient als «Indikator», indem es sich bei Anreicherung von Hydroxylionen rot färbt. Das Wasser ist nach der Ionentheorie von Arrhenius teilweise elektrolytisch dissoziiert in Wasserstoffionen (H+) und Hydroxylionen (OH—). In reinem Wasser finden sich H- und OH-ionen in genau gleicher Anzahl, also bleibt das Phenolphtaleïn farblos. Nach einiger Zeit hat sich um den Eisennagel eine deutliche rote Hülle gebildet. Es haben sich eben Wasserstoffionen auf dem Eisen entladen und sind damit aus der Flüssigkeit verschwunden, es überwiegt also nun in der nächsten Umgebung die Zahl der Hydroxylionen: daher die rote Färbung.

Wir haben gesehen, daß Ueberzüge des Eisens mit Kupfer, Nickel, Zinn, das Rosten des Eisens beschleunigen. Daß auch dem Wasserstoff diese Eigenschaft zukommt, beweist schon der bekannte Umstand, daß Eisen, das Gelegenheit hatte sich mit Wasserstoff zu beladen, z. B. ein Stück Eisen, das mit Säuren in Berührung war, auch bei noch so gründlichem Abwaschen und Trocknen außerordentlich stark dem Rosten ausgesetzt ist, es sei denn, daß man es mit stärkeren Laugen nachbehandelt. Die Wirkung dieser liegt darin, daß sie wegen ihrer außerordentlich geringen Konzentration an Wasserstoffionen dem Eisen diese wieder entreißen. (Passivieren des Eisens durch Laugen). Auch durch Abdrehen unter Wasser, durch Abschrecken in Wasser, belädt sich das Eisen mit Wasserstoff, solches Eisen rostet bekanntlich sehr stark.

Ausgehend von der Tatsache, daß stark wasserstoffhaltiges Eisen sehr spröde ist, gelang es mir, durch folgenden Versuch einen recht sinnfälligen Beweis für die Annahme, daß sich das Eisen leicht mit Wasserstoff legiert, zu erbringen.

Biegt man eine Stahlfeder, am besten ein Stück einer kleinen Uhrfeder, scharf zusammen und taucht sie dann, in Berührung mit einem Zinkstab, in verdünnte Salzsäure, so zerspringt sie fast momentan, meist in mehrere Stücke. Ohne die Berührung

mit dem Zink dauert es viel länger, doch zerspringt sie auch. In diesem Falle könnte man annehmen, die durch den Angriff der Säure bedingte Schwächung der Feder sei an dem Zerspringen schuld. Dies ist, wie ich in zahlreichen Versuchen feststellen konnte, nicht der Fall, sondern die Ursache liegt in der Tatsache daß sich der Stahl mit dem sich an ihm abscheidenden Wasserstoff legiert und dadurch viel spröder wird. Der beste Beweis dafür ist die fast plötzliche Wirkung bei Berührung mit Zink. Taucht man die Feder (gespannt) erst für sich allein in die Säure, in die auch ein Zinkstab taucht, so zerspringt sie lange nicht, wohl aber sofort, wenn man die aus der Säure hervorragenden Enden des Stahles und des Zinkes mit einander in Berührung bringt. In Berührung mit dem viel elektropositiveren Zink ist das Eisen Kathode, es kann sich also dann kein Eisen auflösen; wohl aber wird die Wasserstoffentwickelung auf dem Eisen intensiver und daher das sofortige Zerspringen der Feder. Diese Tatsache des plötzlichen Sprödewerdens des Stahles in Berührung mit einem positiveren Metall und bei Gegenwart von Wasserstoffionen scheint in der Wissenschaft und Technik bisher völlig unbekannt gewesen zu sein, und es ist sicher schon mancher Maschinendefekt, ja vielleicht schon manches Unglück auf diese Weise entstanden, bei dem man die Ursache nicht erkannte und ganz anderswo suchte.

Kommen wir auf unsern Versuch mit dem Eisenstab in Kupfersulfatlösung zurück. Es scheidet sich auf dem Eisen Kupfer ab, aber dieser Prozeß dauert nur solange, bis der osmotische Druck der ausgesandten Eisenionen so groß und der der Kupferionen so klein geworden ist, daß das Potential des Kupfers dem des Eisens gleichkommt. (Siehe Gleichung Seite 10). Das Eintreten dieses Gleichgewichtszustandes wird wesentlich beschleunigt durch die sich auf dem Eisen bildende schützende Kupferschicht.

Und so verhält es sich auch beim Eintauchen des Eisens in Wasser. Wasserstoff ist nur wenig edler als Eisen, es wird daher Eisen aus Wasser zwar Wasserstoff entwickeln müssen, aber die Entwickelung kommt unter Luftabschluß bald zu Ende. Die Ferriionen bilden mit den sich anreichernden OH-ionen stärker dissoziiertes $Fe(OH)_2$ dadurch fällt die Konzentration der Wasserstoffionen,[4]) steigt also der Lösungsdruck des Wasserstoffes; zugleich fällt der des Eisens wegen des zunehmenden osmotischen Druckes seiner Ionen und schließlich überwiegt der Lösungsdruck des Wasserstoffes. Dazu kommt, daß die sich

[4]) Da das Produkt der Konzentrationen der H und der OH-ionen konstant ist: $cH \cdot cOH = 0{,}8 \cdot 10^{-14}$ bei 18° C.

schließlich bildenden sehr unlöslichen Ferrooxydhydrate einen dichten schützenden Ueberzug auf dem Eisen bilden. Alle diese Prozesse führen schließlich zu dem Gleichgewichtszustand in dem das Potential des Eisens gleich dem des Wasserstoffes ist.

Damit nun der Rostprozeß weiter fortschreite, müssen Umstände eintreten, die entweder das Potential des Eisens wieder erhöhen, oder das des Wasserstoffes erniedrigen. Es muß also, wie aus der Potentialgleichung hervorgeht, entweder 1) der osmotische Druck der Eisenionen kleiner werden d. h. ihre Menge abnehmen, oder 2) die Konzentration der H-ionen größer werden oder 3) die Menge des sich entladenden Wasserstoffes aus irgend einer Ursache kleiner bleiben, oder 4) der Ueberzug des Eisens und die umgebende Lösung weggeschwemmt werden.

Bedingung 1 ist erfüllt, z. B. in Lösung von Salzen die mit dem Eisen komplexe Verbindungen liefern (z. B. Ferricyankali) also die Konzentration der Fe-ionen herabsetzen. Das gleiche ist der Fall, wenn sich das Ferro-ion zu Ferri-ion oxydieren kann, da das Ferrioxyd viel unlöslicher ist und ausfällt. Dies geschieht aber schon bei Zutritt von Luft durch den Luftsauerstoff. Da dieser zugleich Bedingung 3 erfüllt, indem er, besonders in Gegenwart von als Katalysator wirkendem Fe_2O_3 den sich auf dem Eisen entwickelnden Wasserstoff wegoxydiert,[5]) zudem durch die Oxydation des Ferrooxydes die schützende Schicht auf dem Eisen zerrissen wird (Bedingung 4) so schreitet durch das Zusammenwirken dieser Erscheinungen der Angriff des Wassers auf das Eisen unaufhaltsam weiter fort und führt zur Bildung von Ferri-Ferrooxydhydraten und hierin besteht das Rosten des Eisens. Das eigentliche Rosten zerfällt also in zwei Phasen: 1) Das Inlösunggehen des Eisens unter dem Einfluß des Lösungsdruckes und die Bildung von Ferroverbindungen und 2) Die Oxydation der letzteren durch den Sauerstoff zu Ferriverbindungen. Die Reaktionen dieser beiden Prozesse lassen sich wie folgt darstellen:

Primärer Prozeß:

$$Fe \rightleftarrows \overset{++}{Fe} + 2L(^-)^6) \text{ und } Fe + 2\overset{+}{H} \rightleftarrows \overset{++}{Fe} + H_2$$

$$\overset{++}{Fe} + 2\bar{O}H + xH_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 xH_2O$$

[5]) Bei dem auf Seite 12 beschriebenen Versuch (Eisennagel in dest. Wasser mit einer Spur Phenolphtaleïn) ist die Rotfärbung an der Oberfläche der Flüssigkeit stets am stärksten, weil hier bei Luftzutritt der Wasserstoff am ersten wegoxydiert wird, sich also die OH-ionen am stärksten anreichern.

[6]) L $(^-)$ = eine negative Valenzladung = 96540 Coulombs.

Sekundärer Prozeß:

elektrochemisch: $\overset{++}{Fe} \longrightarrow \overset{+++}{Fe} + L(^{-})$ oder chemisch

$$2FeO + O + xH_2O = Fe_2O_3(H_2O)x$$

Diese letzte Gleichung verläuft, wie ich im ersten Abschnitt dieser Studien gezeigt habe, nie vollständig.

Außerordentlich wird der Rostprozeß gefördert, wenn auch Bedingung 2 erfüllt ist, d. h. in Gegenwart von freien Säuren. Da in Säuren die Konzentration der Wasserstoffionen sehr hoch ist, bleibt in ihnen das Potential des Wasserstoffes äußerst gering, dieser wirkt daher als sehr negatives Metall stark beschleunigend auf das Lösen des Eisens. Dieser Faktor der hohen H-Konzentration ist von viel größerer Bedeutung als alle andern, nichts beschleunigt das Rosten so stark wie eine Vermehrung der Wasserstoffionen. Dadurch bleibt die alte Säuretheorie doch noch, wenn auch in einem andern Kleide, in Ehren, da die geringsten Spuren von Säure genügen, damit das Rosten weiterschreite, auch ohne daß die beiden andern Bedingungen gegeben sind.

Wie man sieht, kommt beim Rostprozeß den H-ionen die größte Bedeutung zu. Damit Rost entstehe, muß ein Elektrolyt vorhanden sein, eine Säure ist dazu nicht, wie die Säure theorie verlangte, unbedingt nötig; es ist durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß auch ohne Säure das Eisen stark rosten kann. Doch wird einerseits, wie bereits hervorgehoben, das Rosten durch die Gegenwart von Säure enorm beschleunigt, andrerseits wirkt in Wirklichkeit praktisch immer eine Säure mit, sei es nun die Kohlensäure der Luft oder der Rauchgase oder die schwefelige Säure der letzteren. Ob nun Säure vorhanden sei oder nicht, es muß, damit Rost entstehe, Wasser, Feuchtigkeit vorhanden sein, ohne dieses ist ein Rosten nicht möglich. Dunstan[7]) hat nachgewiesen, daß an feuchter Luft Eisen bei *gleichbleibender Temperatur* nicht rostet, wohl aber, sobald die Temperatur soweit sinkt, daß sich Wassertröpfchen oder eine Feuchtigkeitshaut auf dem Eisen bilden. Ich selbst behielt bei gleichbleibender Temperatur von 45° C in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft mehrere Eisenstücke 14 Tage lang vollkommen blank.

Diese Versuche sind von eminenter Bedeutung, indem sie beweisen, daß es die Feuchtigkeit ist, die das Rosten einleitet. Wohl allgemein bekannt ist das rasche und intensive Rosten von Eisen in kühlen Räumen, Kellern usw. Es rührt dies daher, daß in diese kühlen Räume durch Türspalten, Lucken usw. oder beim Oeffnen der Türen Ströme von warmer feuchter Luft eintreten,

[7]) Dunstan, Proceedings of the London Chem. Soc. 19. p. 150.

deren Feuchtigkeit sich dann notgedrungen in Form von Wassertröpfchen auf den Wänden und Gegenständen kondensiert.

Die soeben entwickelte Theorie des Rostens läßt sich teilweise sehr schön im Mikroskop verfolgen. Bringt man auf ein Stück blankes, entfettetes Eisen im Gesichtsfelde des Mikroskopes einen Tropfen mit etwas Phenolphtalein und Ferricyankali versetzten Wassers, so macht sich fast sofort die Aussendung der Ferroionen bemerkbar durch die Bildung einer dünnen blauen Schicht auf der Oberfläche des Eisens. (Die Ferroionen bilden mit den Ferricyanionen Berlinerblau.) Am Rande des Tropfens, wo die Luft am besten Zutritt hat, sieht man bald das Auftreten des roten Ferrioxydes sowie eine starke Rotfärbung des Phenolphtaleins durch Anreicherung der OH-ionen. Beim langsamen Eintrocknen des Tropfens geht die Bildung von Rost vor der Hand nur dort, wo sie begonnen hat, d. h. an dem ursprünglichen Rande des Tropfens langsam weiter, und, da das Rosten mit Volumvermehrung vorhanden ist, bleibt schließlich ein die äußern Konturen des Tropfens bezeichnender Rostwall. Ebenso bildet sich, wenn das Stück Eisen kleine Höhlungen aufwies, die mit Wasser gefüllt waren, ein kleiner Rostwall um den Rand dieser Vertiefungen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, haben wir im Potential, das das Eisen gegen einen Elektrolyten einnimmt, einen Maßstab für seine Lösungstension, seine Rosttendenz in diesem Elektrolyten. Gewöhnliches Eisen zeigt gegen eine normale Eisensulfatlösung eine Potentialspannung von rund 0,45 Volt, während Eisen, das mit Wasserstoff beladen ist, (durch Abdrehen unter Wasser, elektrolytische Darstellung, Reduktion im Wasserstoffstrom, Eintauchen in Säure, Abschrecken in Wasser usw.) im Mittel 0,60 Volt zeigt.

Ein Stück blank poliertes Eisen teilte ich in zwei Hälften, von denen die eine 24 Stunden lang in Wasser dem elektrischen Strom als Kathode ausgesetzt wurde. Dieses Stück zeigte dann gegen die andere Hälfte ein um 0,11 Volt höheres Potential. Solches mit Wasserstoff beladenes Eisen zeigt stets starke Rosttendenz. Die beiden zu dem vorigen Versuch benutzten Eisenstücke legte ich während mehreren Wochen in Leitungswasser. Nach 14 Tagen hatte das mit Wasserstoff beladene Stück 35 mgr verloren, das andere nur 17 mgr. Es schritt dann die Rostbildung an beiden Stücken gleichmäßig rasch voran.

Als weiteres Beispiel für die Bedeutung der Wasserstoffionen beim Angriff des Eisens will ich die Tatsache erwähnen, daß Eisen, das wir in luftfreies Wasser tauchen, ein anfangs ziemlich rasch steigendes Potential zeigt, infolge allmähliger Belegung mit Wasserstoff. Läßt man dann aber Luftsauerstoff zutreten, so fällt das Potential stark infolge Wegoxydierens des Wasserstoffes

durch den Sauerstoff. Diese Tatsache, daß der Sauerstoff das Eisenpotential wesentlich herabsetzt, ist von eminenter Bedeutung und ich werde in späteren Abschnitten dieser Studien noch öfter hierauf zurückkommen. Bezüglich des Sauerstoffes sei nur noch erwähnt, daß beim natürlichen Rosten nur der Luftsauerstoff in Betracht kommt, eventuel im Elektrolyten gelöst, nicht etwa chemisch gebundener Sauerstoff des Elektrolyten.

Wir haben bisher das Eisen als homogenen Körper, ev. mit Wasserstoff legiert, angesehen. Nun ist aber das Eisen in der Praxis nie vollständig homogen, indem es einerseits stets fremde Beimengungen, wie Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, Silicium, Mangan u. s. w. enthält, anderseits stets in ihm verschiedene Druckverhältnisse, Spannungen herrschen, die verschiedenen Lösungsdruck der betreffenden Stellen bedingen. Alle diese Umstände bewirken die Bildung von Lokalströmen, deren Wirkung beim Rostprozeß eine recht wesentliche ist. Daß es sich dabei oft nur um geringe Potentialdifferenzen handelt, spielt weiter keine Rolle, wie ich im folgenden Kapitel dieser Studien beweisen werde. Bekannt ist die Tatsache, daß die Lösung von Zink in verdünnten Säuren enorm beschleunigt wird durch Verunreinigung oder Belegung des Zinkes mit einer Spur Kupfer oder Platin d. h. eines edleren Metalles. Daß sich in einem Elektrolyten an jedem Stück Eisen solche Lokalelemente ausbilden, und daß es die anodischen Stellen sind, an denen das Rosten beginnt, läßt sich sehr schön zeigen mittelst des «Ferroxylindikators» von G. Cushman und Gardner.[1]) Es ist dies eine Agar-Agarlösung (oder Gelatinelösung) der etwas Ferricyankali und Phenolphtaleïn zugesetzt sind. Die Lösung wird durch Erwärmen verflüssigt, in glatten Glasschalen über die Eisenstücke gegossen und erstarren gelassen. Schon nach kurzer Zeit zeigen sich am

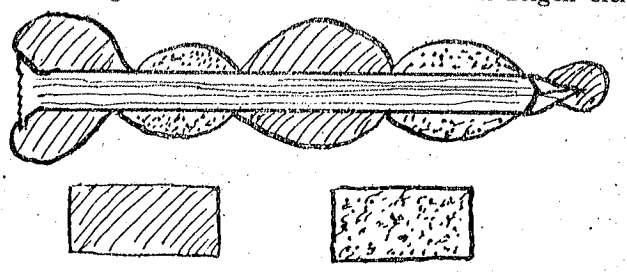
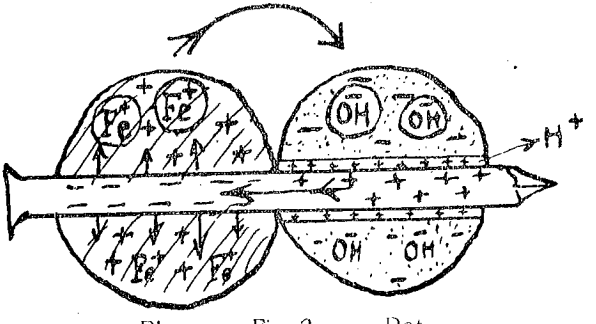


Fig. 1.

Eisen blaue und rote Stellen: die blauen, an den anodischen, positiveren Stellen, hervorgerufen durch ausgesandte Ferroionen,

[1]) The Corrosion and Preservation of Iron and Steel. Mc. Graw-Hill Book Co. New-York 1910.

die sich mit dem Ferricyankali sofort zu Berlinerblau verbinden, die roten durch Anreicherung von Hydroxylionen an den kathodischen, negativeren Stellen, wo die Wasserstoffionen sich an dem Eisen entladen. Fig. I deutet die Sache an, wie sie ungefähr



Blau Fig. 2. Rot

aussieht, Fig. II erklärt ihren Mechanismus. Die roten Stellen erscheinen meist erst später; am besten sieht man die Färbungen nach 24 bis 48 Stunden. Gewöhnlicher Rost kann vor der Hand hier nicht auftreten, da ja die ausgesandten Ferroionen sofort durch die Ferricyanionen zu komplexen, wenig löslichen Verbindungen gebunden werden. Dennoch gibt dieser Versuch ein sehr anschauliches Bild vom Entstehen des Rostes. Die Anfangsvorgänge sind dieselben wie beim Rosten, nur geht der Prozeß hier wegen der Bildung komplexer unlöslicher Verbindungen wesentlich rascher und energischer vor sich.

Ich habe diese in der Literatur mehrfach behandelten Versuche näher studiert, insbesondere in Bezug auf die noch nicht geklärte Streitfrage, was mit dem sich abscheidenden Wasserstoff geschieht, da nach allen mir zugänglichen Angaben es nicht zu einer sichtbaren Abscheidung von Wasserstoffgas kommt. Die einen nehmen an, daß der Wasserstoff sich mit dem Eisen legiere, die andern behaupten, er werde vollständig vom Luftsauerstoff wegoxydiert. Meiner Ansicht nach sind wohl beide Auffassungen richtig, insofern als sich zweifellos anfangs das Eisen mit Wasserstoff legiert, bis sein Partialdruck im Eisen gleich dem Atmosphärendruck ist; der übrige Wasserstoff teils vom gelösten Sauerstoff wegoxydiert wird, teils zur Reduktion des Ferricyankalis dient. Ich habe in verschiedenen Versuchen nachweisen können, daß nach einigen Tagen an den anodischen Stellen kein Ferricyankali mehr nachweisbar ist, sondern nur noch Ferrocyanione und von dann an zeigen sich in immer stärkerem Maße in der Agarschicht zahllose winzige Wasserstoffbläschen. Der Luft-

sauerstoff spielt bei diesen Versuchen nur eine recht unwesentliche Rolle, da er in der Agarschicht nur wenig Zutritt hat. Noch später waren an den kathodischen Stellen auch keine Ferrocyanionen mehr nachzuweisen, wohl infolge Wanderung, Diffusion nach der Anode.

Eisenoxyd ist von jeher als ein Oxydationsprodukt des Eisen angesehen und erkannt worden, also als eine Verbindung des Eisens mit Sauerstoff. Es schien demnach dieser einzig und allein beim Rostprozeß in Betracht zu kommen und an den chemisch in genau entgegengesetzter Weise wirkenden Wasserstoff dachte man lange nicht. Wenn wir nun nach dem bisher gesagten diesem, wenigstens beim primären Stadium des Rostprozesses die größte Bedeutung zuschreiben müssen, so können wir doch den Sauerstoff nicht ignorieren und müssen uns auch mit ihm beschäftigen. Nehmen wir also an, daß Sauerstoff im Elektrolyten vorhanden sei. Dazu ist aber erfordert, daß der Elektrolyt, mit dem das Eisen in Berührung ist, ein gewisses Lösungsvermögen für Sauerstoff besitze. Das ist aber noch lange nicht immer der Fall und so ergeben sich für die verschiedenen Elektrolyte in Bezug auf das schließlich entstehende Korrosionsprodukt große Unterschiede.

Die Säuren haben ein sehr geringes Absorptionsvermögen für Sauerstoff, infolgedessen können in sauren Lösungen dreiwertige Eisenverbindungen nicht entstehen (wenn nicht sonst ein Oxydationsmittel zugleich zugegen ist), sondern stets nur die zweiwertigen Salze von grünschwarzer Farbe (mit wenig Ferrisalz gemischt). Nur an der Oberfläche bildet sich eine dünne Schicht von brauner Ferriverbindung.

(Fortsetzung folgt.)

Luxemburg. — Druck von P. Worré-Mertens.